Viskositätsuntersuchungen an Säuren, Alkoholen und Phenolen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwig-Universität

zu Freiburg i. Breisgau

vorgelegt von

Hubert Frey

aus Freiburg i. Br.

1935

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

D. R. G. M.

Dekan: Professor Dr. W. S o e r g e l .

Referent: Professor Dr. H. S t a u d i n g e r .

Tag der mündlichen Prüfung 25. Oktober 1935.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e n l i e b e n E l t e r n .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0035

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i.Br. ausgeführt.

Herrn Direktor Professor Dr. H. S t a u d i n g e r , auf dessen Anregung diese Arbeit begonnen wurde, möchte ich an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I. Teil:	Viskositätsuntersuchungen an langkettigen Säuren, Alkoholen und Phenolen.	9
	A. Einleitung.	9
	B. Methodisches.	11
	C. Säuren.	12
	a) Untersuchungen an Säuren bei verschiedenen Temperaturen.	12
	b) Säuren in Alkoholen und Eisessig.	15
	D. Alkohole.	19
	a) In homöopolaren Lösungsmitteln.	19
	b) Alkohole in Lösungsmitteln, die Nebenvalenzen in den Molekülen tragen.	27
	E. Phenole.	31
	Darstellung der Phenole.	33
II.Teil:	Nachweis der Gültigkeit des Viskositätsgesetzes an Säuren und Säureestern.	34
	Physikalische Daten und Analysen der Brom-Stearinsäuren.	40
	Darstellung der Brom-Stearinsäure-Ester.	40

I. Teil:

Viskositätsuntersuchungen an langkettigen Säuren, Alkoholen und Phenolen.

A. Einleitung.

In den verdünnten Lösungen homöopolarer organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln liegen normale Moleküle vor, wenn die gelösten Moleküle weder unter sich, noch mit den Lösungsmittelmolekülen in Verbindung treten; z.B. bei Lösungen von Aethern oder Estern in Benzol. Sind aber in den organischen Molekülen Gruppen mit Nebenvalenzen vorhanden, so können mehrere der einzelnen Moleküle zu koordinativen Molekülen zusammentreten. Dieser Fall liegt vor bei einer Lösung von Säuren in Benzol. Diese koordinativen Moleküle haben je nach der Stärke der koordinativen Bindung recht verschiedene Beständigkeit, sodaß häufig koordinative Moleküle neben normalen Molekülen vorhanden sind.Das Gleichgewicht hängt hierbei von der Konzentration und der Temperatur der Lösung ab. Schließlich kann noch der Fall eintreten, daß sich die gelösten organischen Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen verbinden, falls die Moleküle des gelösten Stoffs wie die des Lösungsmittels Nebenvalenzen besitzen, wie es bei Lösungen von Säuren in Alkoholen der Fall ist. In einer solchen Lösung können neben normalen Molekülen koordinative Moleküle aus dem gelösten Stoff vorhanden sein und ebensolche, entstanden durch Zusammenlagern eines Moleküls des gelösten Stoffs und eines Lösungsmittelmoleküls.

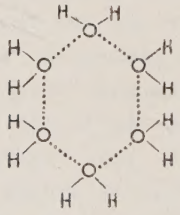
Es ist für die Kenntnis der organischen Stoffe und ihrer Lösungen von großer Bedeutung, den Zustand von solchen Stoffen, die Nebenvalenzen tragen, in organischen Lösungsmitteln, und zwar in rein homöopolaren und in solchen mit koordinativen Bindungen kennen zu lernen. Solche Moleküle mit Nebenvalenzen besitzen Dipolcharakter. Wir vermeiden aber im Folgenden, die Bildung von koordinativen Molekülen mit dem Dipolmoment in Zusammenhang zu bringen, weil Säuren, Alkohole, Aether und Ester Verbindungen sind, die ein starkes Dipolmoment haben, dennoch aber die Ester und Aether keine koordinativen Moleküle aus gleichartigen Molekülen bilden.

Um den Zustand der Stoffe in Lösung kennen zu lernen, hat man bisher in der Regel Molekulargewichtsbestimmungen, und zwar kryoskopische oder auch ebulioskopische, durchgeführt. Das sind Verfahren, bei denen man an eine bestimmte Temperatur gebunden ist. Neuderings haben K.L. W o l f [1] und Mitarbeiter in zahlreichen Arbeiten die Dielektrizitätskonstante und daraus die Molekularpolarisation von verschiedenen Alkoholen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und daraus auf die Bildung von koordinativen Molekülen geschlossen. W o l f hat dabei allerdings nur niedere Alkohole und diese in ziemlich konzentrierten Lösungen untersucht, und dabei wie schon A u w e r s [2] festgestellt, daß mehrere Moleküle zu koordinativen Molekülen zusammentreten.

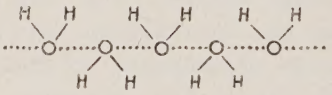
Man beobachtet allgemein, daß niedere Alkohole koordinative Moleküle bilden aus vier und noch mehr Einzelmolekülen, und daß diese Tendenz mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Essigsäure z.B.ist in gelöstem Zustand wie in Dampfform höhermolekular als dimer[3].

Wasser ist, wie schon aus seinem außerordentlich hohen Siedepunkt zu ersehen ist, sehr hochmolekular[4]. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie man sich das koordinative Wassermolekül gebaut denken kann:

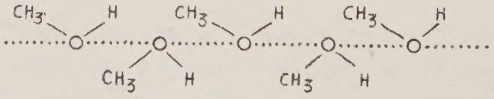


I.



II.

Entsprechend müssen die koordinativen Alkohole[5] gebaut sein: z.B. Methanol:

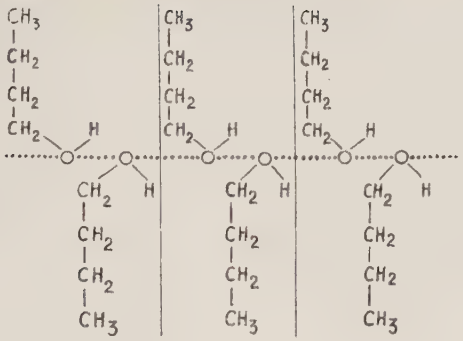


III.

---

1) K.L.Wolf u. W.Herold, Ztschr. f. Physikal. Chem. (B) 27,61 ff. (1934)
Ch.Hennings, Ztschr.f.Physikal.Chem. (B) 28,267 ff. (1935).
2) K.Auwers, Ztschr.f.Physikal.Chem. 12,689 (1893).
3) A.Naumann, Ann.155,325 (1870).
A.Krause u. V.Meyer, Z.f.Physikal.Chem. 6,6 (1890).
E.Beckmann u. O.Liesche, Z.f.Physikal.Chem.92,421 (1918).
4) W.Madelung, Ann.427,72 (1922).
K.Billig, Svensk Kem.Tidskr.43,252 u. 281 (1931).
C.1932,I,649 und C.1932,II,2434.
5) G.Bredig, Z.f.Physikal.Chem.4,450 (1889).
K.Auwers, Z.f.Physikal.Chem.30,306 (1899).

oder z.B. Butanol:



IV.

Je länger nun die Alkylkette wird, umso unbeständiger werden die koordinativen Moleküle sein, sie werden in der durch die Trennungsstriche angedeuteten Weise zerfallen; d.h. bei höheren Alkoholen haben wir koordinative Moleküle, die nur noch aus zwei Einzelmolekülen bestehen, oder schließlich gar keine koordinativen Moleküle mehr.

Die Messung der spezifischen Viskosität gibt nun ein einfaches Mittel in die Hand zur Erforschung des Zustandes der gelösten Moleküle, also zur Frage, ob normale oder koordinative Moleküle vorliegen, vorausgesetzt, daß Fadenmoleküle genügender Länge in Lösung vorhanden sind. Die zur Untersuchung gelangenden Säuren, Alkohole und Phenole müssen Fadenmoleküle mit mindestens 12 - 15 C - Atomen in der Kette haben. Dann aber haben wir in den Viskositätsmessungen ein außerordentlich einfaches Mittel, den Zustand der gelösten Moleküle zu erforschen. Man ist dabei unabhängig von der Temperatur und Konzentration, sodaß man über die Beständigkeit der koordinativen Bindungen Aufschluß geben kann.

Wir haben uns deshalb mit Lösungen von Säuren, Alkoholen und Phenolen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln beschäftigt.

B. Methodisches.

Die Messungen wurden in der Regel in 2,8 %iger Lösung ausgeführt. Zu niedereren Konzentrationen wurde nur dann gegangen, wenn die Löslichkeit der Substanz eine 2,8 %ige Lösung nicht erlaubte. Bei sämtlichen Messungen wurde das spezifische Gewicht von Lösung und Lösungsmittel berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit wird wie in den vorangegangenen Arbeiten immer ausge-

drückt durch den Quotienten $\frac{\eta sp\ 60^o}{\eta sp\ 20^o}$. Die Abnahme von η sp 60° gegenüber η sp 20° beträgt im Durchschnitt bei homöopolaren Substanzen in homöopolaren Lösungsmitteln 10-20 %, das ist $\frac{\eta sp\ 60^o}{\eta sp\ 20^o}$ = 0,90 bis 0,80.

Wie schon W.K e r n[1] feststellte, kommt einem -O- Atom in der Kette derselbe Viskositätsbetrag zu wie einer $-CH_2-$ Gruppe. Es wird also ein Ketten-O-Atom immer als ein Kettenglied gezählt.

Apparativ und meßtechnisch wurde nach denselben Methoden gearbeitet, wie sie in der Dissertation F. S t a i g e r[2] und Dissertation H. S c h w a l e n s t ö c k e r[3] beschrieben sind.

C. Säuren.

a) Untersuchungen an Säuren bei verschiedenen Temperaturen.

Molekulargewichtsbestimmungen von Säuren[4] haben ergeben, daß die organischen Säuren in organischen Lösungsmitteln als Doppelmoleküle vorhanden sind. Die koordinativen Bindungen sind bei Zimmertemperatur so stark, daß die Säuremoleküle nur als Doppelmoleküle vorliegen. Aus dem Verhalten des Eisessigdampfes[5] weiß man, daß die Doppelmoleküle bei höherer Temperatur in einfache Moleküle übergehen. Es war nun von Interesse zu wissen, wie es sich mit dem Zerfall von Säure-Doppelmolekülen bei höherer Temperatur in Lösung verhält. Darum wurden Untersuchungen an Palmitinsäure und Stearinsäure in Brombenzol bei den Temperaturen 20°, 60°, 100° und 120° C vorgenommen.

Um die Zahl der normalen und Doppelmoleküle berechnen zu können, mußte zunächst an langkettigen, homöopolaren Körpern der y-Wert für eine $-CH_2-$ bezw. -O- Gruppe bei den verschiedenen Temperaturen in Brombenzol festgestellt werden. Es wurden hierzu zwei Ester benutzt. Die Meßresultate dieser Bestimmung zeigt folgende Tabelle:

---

1) H.Staudinger u. W.Kern, B.66,373, Anm.3 (1932).
2) H.Staudinger u. F.Staiger, B.68,708 (1935).
3) H.Staudinger u. H.Schwalenstöcker, B.68,727 (1935).
4) M.Trautz u. W.Moschel, Z.f.anorg.Chem.155,13 (1926).
5) A.Naumann, Ann.155,325 (1870).
A.Krause u. V.Meyer, Z.f.Physikal.Chem.6,6 (1890).
E.Beckmann u. O.Liesche, Z.f.Physikal.Chem.92,421 (1918).

Tab.1: Bestimmung von y in Brombenzol bei 20°, 60°, 100° und 120° C.

Substanz	n	η sp 1,4 %				$y \cdot 10^3$ ($y = \eta sp/n$)			
		20°	60°	100°	120°	20°	60°	100°	120°
Palmitinsäure-cetylester	33	0.0405	0.0350	0.0313	0.0303	1,23	1,06	0,95	0,92
Stearinsäure-cetylester	35	0.0428	0.0360	0.0333	0.0327	1,22	1,03	0,95	0,93
			$y \cdot 10^3$: Mittel :			1,22	1,04	0,95	0,93

Tab.2: Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure in Brombenzol.

Substanz	n		η sp 1,4 %				% dimer			
			20°	60°	100°	120°	20°	60°	100°	120°
Palmitinsäure	2x17 =34	gef.	0.0415	0.0345	0.0286	0.0256	100	93,8	77,1	62,5
		ber.	0.0416	0.0355	0.0323	0.0315				
Stearinsäure	2x19 = 38	gef.	0.0470	0.0350	0.0270	0.0247	100	76,3	49,6	39,2
		ber.	0.0465	0.0397	0.0361	0.0355				
Behensäure	2x23 = 46	gef.	unlösl.	0.0395	0.0320	0.0289	-	65,2	46,7	35,0
		ber.	0.0561	0.0478	0.0437	0.0428				

Mittels der aus den Estern bestimmten und in Tabelle 1 aufgezeichneten y-Werte, kann man nun aus den Viskositätsmessungen an Palmitin- und Stearinsäure ersehen, daß diese bei 20°C in Brombenzol-Lösung vollkommen dimolekular sind (Tab.2)[1]. Berechnete und gefundene Viskositätswerte stimmen vollkommen überein. Mit steigender Temperatur weichen die gefundenen η sp/c-Werte von den für ein Doppelmolekül berechneten immer stärker ab. Aus der Größe der Abweichung kann man die Größe der Dissoziation berechnen. Es ergibt sich dabei, daß bei 120°C von Palmitinsäure nur noch 60%, von Stearinsäure nur noch 40% aller Moleküle als Doppelmoleküle vorhanden sind. Der Befund, daß die Doppelmoleküle der Stearinsäure bei 120°C schon stärker zerfallen sind, als die der Palmitinsäure, stimmt mit den Beobachtungen an Alkoholen[2] überein. Je langkettiger ein Säure- oder Alkoholmolekül ist, desto unbe-

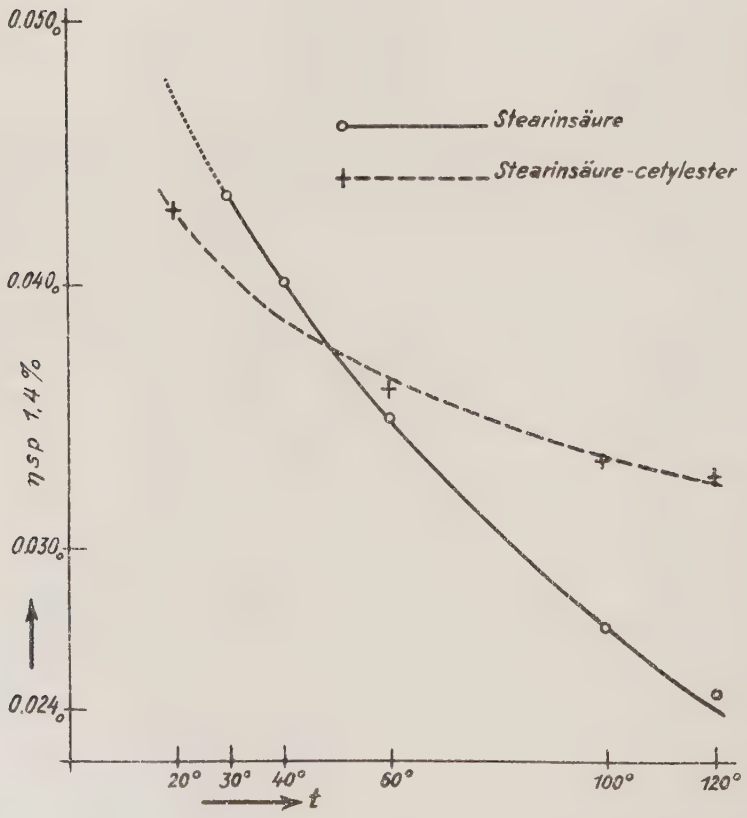
1) Dieser Wert wurde durch graphische Extrapolation erhalten. Bei 20° kristallisierte die Substanz aus. Gemessen wurde stattdessen: $\eta_{sp\ (1.4\%)_{30^\circ}}$: 0.0433; $\eta_{sp\ (1.4\%)_{40^\circ}}$: 0.0400.

2) K.Auwers, Z.f.Physikal.Chem. 12, 689 (1893).
Ch.Hennings, Z.f.Physikal.Chem. 28, 275 (1935).
Diese Arbeit, Seite 25.

ständiger sind die Doppelmoleküle. Geradeso wie Makromoleküle mit steigender Temperatur instabiler werden, so ist dies auch bei koordinativen Molekülen der Fall. Der Unterschied liegt nur darin, daß die Paraffinketten mindestens ein Molekulargewicht von 1000 haben müssen, während hier schon bei relativ kurzen Molekülen der Zerfall eintritt.

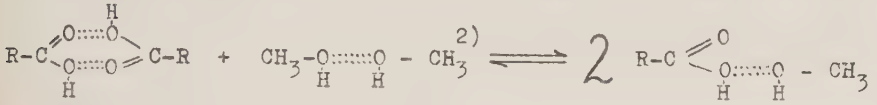
Der starke Unterschied zwischen Estern und Säuren in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität läßt sich am besten aus der graphischen Darstellung ersehen:

Fig.1: Entpolymerisation von Stearinsäure in Brombenzol bei steigender Temperatur: 20°, 60°, 100° und 120°C.



b) Säuren in Alkoholen und Eisessig.

Bekanntlich lösen sich Säuren in Alkoholen und Eisessig monomolekular[1]. Wenn auch die koordinativen Bindungen der Säuremoleküle relativ stark sind, stärker als die koordinativen Bindungen der Alkohole, so tritt doch wegen des großen Überschusses anwesender Alkoholmoleküle eine Umsetzung ein, die zur Bildung koordinativer Moleküle aus Säure- und Alkoholmolekülen führt. Dieser Umsatz kann durch folgende Formel veranschaulicht werden:



V.

Starke koord. Bindung
Geringe Konz.

Schwache koord. Bindung
Hohe Konzentration

Natürlich kann das Vorliegen dieser koordinativen Moleküle durch die bisherigen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden nicht erkannt werden, da ja die Zahl der koordinativen Moleküle die gleiche ist, wie die der Einfachen. Wir haben uns nochmals durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann davon überzeugt, daß Palmitinsäure in Eisessig monomolekular gelöst ist.

Tab.3: Molekulargewichtsbestimmung von Palmitinsäure in Eisessig nach Beckmann. (Ber.M.G.monomer: 256).

gr Substanz (p)	gr Eisessig (g)	% Gehalt der Lösung	Δt	$M = \frac{100 \cdot p \cdot K}{\Delta t \cdot g}$ [3]
0,1107	21,05	0,53	0,0800°	256
0,1399	21,05	0,66	0,1010°	262
0,2689	21,05	1,28	0,1930°	258

Interessant war nun, ob sich dieser Befund auch durch Viskositätsmessungen bestätigen läßt. Dazu mußte zunächst der y-Wert für eine $-CH_2$-Gruppe in Eisessig an indifferenten Stoffen bestimmt werden. Da Paraffine auch solche mit verzweigter Kette sich in Eisessig zu wenig lösen[4], so bestimmten wir η sp/c an

---

1) E.Beckmann, Z.f.physikal.Chem.2,732 (1888).
K.Auwers, Z.f.physikal.Chem.12,721 (1893).
2) Der Einfachheit halber dimolekular geschrieben.
3) $K_{Eisessig} = 39$; J.Houben, Meth.d.org.Chem. Bd.I, 929.
4) H.Staudinger u. F.Staiger, B 68,717 (1935).

einer Reihe von Aethern und Estern in Eisessig, Methanol und Aethanol.

Tab.4: Bestimmung von y in Eisessig (η_o [1] Eisessig = 0,01131).

gelöste Substanz	Konz. in %	n	ηsp 1,4 % 20°	ηsp 1,4 % 60°	ηsp 60° / ηsp 20°	y·10³ 20°	y·10³ 60°
Methyl-octodezyl-aether	1.4	20	0.0155	0.0136	0.88	0.77	0.68
	2.5		0.0155	0.0111	0.72	0.77	0.56
Aethyl-octodezyl-aether	1.4	21	0.0164	0.0132	0.80	0.78	0.63
Palmitinsäure äthylester	1.5	19	0.0131	0.0116	0.89	0.69	0.61
	1.8		0.0155	0.0121	0.78	0.82	0.64
	2.8		0.0144	0.0114	0.79	0.76	0.60
	2.8		0.0147	0.0116	0.79	0.77	0.61
	2.9		0.0148	0.0120	0.81	0.78	0.63
Propionsäure cetylester	2.9	20	0.0152	0.0117	0.77	0.76	0.62
Stearinsäure octylester[2]	1.6	27	0.0217	0.0182	0.84	0.80	0.67
	1.9		0.0219	0.0190	0.87	0.81	0.70
	2.6		0.0219	0.0180	0.82	0.81	0.67
	2.9		0.0214	0.0174	0.81	0.79	0.64
Laurinsäure cetylester	0.65	29	unlösl	0.0185	–	–	0.64
Tetramethylen dilaurinat	1.16	30	0.0245	0.0201	0.82	0.82	0.67
	1.4		0.0255	0.0207	0.81	0.85	0.69
Ölsäure laurinester[3]	2.8	31	0.0223	0.0202	0.90	0.73	0.65
	2.8		0.0227	0.0202	0.89	0.72	0.65
Ölsäure oleinester[3]	0.7	37	0.0278	0.0256	0.92	0.75	0.69
	1.4		0.0287	0.0223	0.78	0.77	0.61
			y·10³ : Mittel :			0.75	0.65

1) Entnommen: H.Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischer Eigenschaft und chemischer Konstitution. Chemie in Einzeldarstellungen Bd.X. Verl. F.Enke, Stuttgart 1920. S.214.

2) Dargestellt aus Stearinsäurechlorid und Oktylalkohol. 2 Stunden auf 130°C erwärmt. Umkristallisiert aus Petrolaether.
Smp.: 32,5°C.
Analyse[x]): Gef.: C: 78,88%; H: 13,27%.
Ber.: C: 78,79%; H: 13,13%.

3) Dargestellt aus Ölsäurechlorid und dem entsprechenden Alkohol. Zusatz von Pyridin.
Ölsäurelaurinester: Kp 0,3 mm: 203°C.
Analyse[x]): Gef.: C: 79,75%; H: 13,06%.
Ber.: C: 80,00%; H: 12,89%.
Ölsäureoleinester: Kp 0,2 mm: 263°C.
Analyse[x]): Gef.: C: 81,35%; H: 12,93%.
Ber.: C: 81,20%; H: 12,78%.

x) Die Analysen wurden als Mikroanalysen im Chem.Universitätslaboratorium zu Freiburg i/Br. von Dr.S.Kautz ausgeführt.

Tab.5: Bestimmung von y in Aethanol (η_o [1] Aethanol = 0,01093).

gelöste Substanz	Konz. in %	n	η sp 1,4% 20°	η sp 1,4% 60°	$\eta_{sp\ 60°}$ / $\eta_{sp\ 20°}$	y·10³ 20°	y·10³ 60°
Palmitinsäure methylester	1.4	18	0.0174	0.0168	0.96	0.97	0.93
Propionsäure cetylester	2.7	20	0.0193	0.0186	0.96	0.97	0.93
	2.8		0.0222	0.0215	0.97	1.10	1.07
Methyloctodecylaether	1.4	20	0.0221	0.0201	0.91	1.10	1.01
Ölsäure oleinester	1.01	37	0.0310	0.0282	0.91	0.84	0.76
	1.08		0.0370	0.0340	0.92	1.00	0.92
				y·10³:	Mittel:	1,05	1,00

Tab.6: Bestimmung von y in Methanol (η_o [1] Methanol = 0,00558).

gelöste Substanz	Konz. in %	n	η sp 1,4% 20°	η sp 1,4% 60°	$\eta_{sp\ 60°}$ / $\eta_{sp\ 20°}$	y·10³ 20°	y·10³ 60°
Palmitinsäure methylester	1.4	18	0.0256	0.0244	0.95	1.42	1.35
Propionsäure cetylester	2.7	20	0.0283	0.0277	0.97	1.42	1.38
	2.8		0.0297	0.0267	0.90	1.48	1.33
Methyloctodecylaether	1.4	20	0.0296	0.0246	0.84	1.48	1.23
	2.8		0.0286	0.0240	0.84	1.43	1.20
(lange Ester unlöslich)				y·10³:	Mittel:	1,45	1,30

Wir fanden also im Mittel folgende y-Werte für eine $-CH_2-$ Gruppe bei:

	20°C	60°C
Eisessig	$y = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$	$y = 0{,}65 \cdot 10^{-3}$
Methanol	$y = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$	$y = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$
Aethanol	$y = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$y = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$

Eisessig und Alkohole haben wegen der Bildung koordinativer Moleküle eine wesentlich höhere Eigenviskosität (η_o) als die rein homöopolaren Lösungsmittel[2]. Es bestand die Gefahr, daß bei Lösungen von kurzkettigen Substanzen die spezifischen Viskositäten zu nieder werden, weil der Unterschied zwischen absoluter Vis-

1) H.Kauffmann, s.S.16, Anm.1.
2) η_o Eisessig : 0.01131
η_o Aethanol : 0.01093
η_o CCl_4 : 0.00975
η_o Benzol : 0.00642

kosität von gelöstem Stoff und Lösungsmittel zu klein ist[1]. Die Meßresultate zeigen jedoch merkwürdigerweise bei kurzen und langen Molekülen übereinstimmende y-Werte[2]. Die Meßfehler sind bei diesen Bestimmungen recht erheblich, weil die absolute Viskosität sich mit zunehmendem Wassergehalt recht beträchtlich ändert und weiter, weil die absolute Viskosität mit erhöhter Temperatur sehr stark abnimmt.

Tab.7: Säuren in alkoholischer Lösung.

Substanz	n monomer	Lösungsmittel	Konz. in %	η sp 1,4% 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	η sp 60° / η sp 20°
Palmitinsäure	17	CH_3OH	2.8	0.0409	0.0248	0.0365	0.0220	0.89
			2.8	0.0430		0.0385		0.89
Ölsäure	19		2.9	0.0412	0.0277	0.0362	0.0247	0.88
Palmitinsäure	17	C_2H_5OH	2.8	0.0364	0.0180	0.0318	0.0170	0.87
			2.8	0.0340		0.0306		0.90
Ölsäure	19		2.8	0.0360	0.0201	0.0330	00.0190	0.92

Tab.8: Säuren in Eisessig.

Substanz	n monomer	Konz. in %	η sp 1,4% 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	η sp 60° / η sp 20°
Laurinsäure	13	2.8	0.0157	0.0098	0.0134	0.0085	0.85
Myristinsäure	15	2.8	0.0164	0.0113	0.0141	0.0098	0.86
Palmitinsäure	17	2.8	0.0205	0.0128	0.0175	0.0110	0.86
Ölsäure	19	2.8	0.0239	0.0142	0.0204	0.0124	0.86

Wie aus Tabelle 7 und 8 zu ersehen ist, stimmen die gefundenen η sp/c - Werte von Säuren in Alkoholen und Eisessig nicht mit den für die monomolekulare Form berechneten überein, sondern sind wesentlich größer. Nachdem die Molekulargewichtsbestimmungen von Säuren in Eisessig zeigten, daß die Säuren dort monomolekular gelöst sind, dürfte auch in Alkohol derselbe Lösungszustand vorhanden sein. Der hohe Viskositätsbetrag muß deshalb auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Er beruht wahrscheinlich darauf, daß die Säuren in den genannten Lösungsmitteln nicht als rein

1) H.Staudinger u. F.Staiger, B 68,717 (1935).
2) Vergleiche dagegen Tab.11. H.Staudinger u. F.Staiger, l.c.

homöopolare bezw. koordinative Moleküle wie in homöopolaren Lösungsmitteln gelöst sind, sondern daß auch noch geringe Mengen Ionen vorhanden sind. Bei Lösungen von heteropolaren Stoffen in heteropolaren Lösungsmitteln ergeben sich jedoch,wie K. R ö s s l e r [1] an Lösungen von Aminen und Amiden in Eisessig zeigte, infolge Ionisation und Schwarmbildung wesentlich kompliziertere Verhältnisse. Zur weiteren Bestätigung dieses eben Gesagten wurde versucht, Messungen in Ameisensäure vorzunehmen. In Ameisensäure müßte sich eine noch höhere Viskosität ergeben als in Eisessig. Leider sind jedoch die Säuren, wie deren Ester, in Ameisensäure fast unlöslich, sodaß die Messungen nicht gemacht werden konnten.

Propionsäure eignet sich als Lösungsmittel für Viskositätsmessungen nicht, weil sie eine zu hohe Eigenviskosität besitzt.

D. Alkohole.

a) In homöopolaren Lösungsmitteln [2].

Während die organischen Säuren in organischen homöopolaren Lösungsmitteln als koordinative dimolekulare Moleküle gelöst sind, die relativ beständig sind, ist der Lösungszustand von Alkoholen weit komplizierter. Schon die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß in niederen Konzentrationen in Benzol normale Moleküle vorliegen (vergl. Tabelle 9), und in höheren Konzentrationen, etwa 3-4 %igen Lösungen, sich koordinative dimolekulare Moleküle bilden[3]. Niedere Alkohole sind schon in niederen Konzentrationen mehr als dimolekular[4].

Wir konnten uns nur mit langkettigen Alkoholen beschäftigen und haben zunächst mittels kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann (Tabelle 9) festgestellt, daß Cetylalkohol und Oleinalkohol in Benzol monomolekular normal gelöst sind.

---

1) Dissertation K.Rössler, Freiburg i/Br. 1935.
2) Diese Versuche wurden von R.C. Bauer + begonnen; ein Teil der Messungen ist von ihm übernommen.
3) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem.12,689 (1893).
Diese Arbeit, Seite 24, Tab.13.
4) K.L.Wolf u. W.Herold, Z.f.physikal.Chem.(B) 27,61 ff., (1934).
Ch.Hennings, Z.f.physikal.Chem.(B) 28,267 ff. (1935).
Diese Arbeit, Seite 10.

Tab.9: M.G.-Bestimmungen von Alkoholen in Benzol (kryoskopisch nach Beckmann).

Substanz	gr Substanz (p)	gr Benzol (g)	% Gehalt d.Lösg.	Δt in °C	$M=\frac{p \cdot 100}{\Delta t \cdot g} \cdot K$ [1]	M theoret.
Cetylalkohol	0,1154	17,572	0,66	0,1362	241	242
	0,1899	17,572	1,08	0,2105	256	
	0,2234	17,572	1,27	0,2500	254	
Oleinalkohol	0,0884	17,572	0,50	0,0960	262	268
	0,2186	17,572	1,24	0,2350	265	
	0,2874	17,572	1,63	0,3050	268	

Die Bildung der koordinativen Moleküle ist vom Lösungsmittel abhängig, wie schon A u w e r s [2], W o l f [3], H e n n i n g s [4], B e c k m a n n [5] und andere zeigten.

Viskositätsmessungen haben wir an einer ganzen Reihe von Alkoholen in Benzol vorgenommen. Bei 20° und 60°C stimmen die gefundenen mit den berechneten η sp/c-Werten annähernd überein.

Merkwürdig ist hier, daß bei verhältnismäßig kurzkettigen Molekülen, wie Laurinalkohol, die gefundene spezifische Viskosität mit der berechneten übereinstimmt. Möglicherweise ist diese Beobachtung darauf zurückzuführen, daß bei sämtlichen Alkoholen neben einfachen Molekülen auch Doppelmoleküle vorliegen und daß diese Doppelmoleküle bei kurzkettigen Alkoholen etwas stärker auftreten als bei langkettigen Molekülen, sodaß die Fehler sich möglicherweise kompensieren. Hierfür spricht, daß die kurzkettigen Aether eine zu geringe spezifische Viskosität besitzen.

---

1) K_{Benzol} = 50, J.Houben, Meth.d.org.Chem. Bd.I,929.
2) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem.18,595 (1895).
3) K.L.Wolf, H.Pahlke u. K.Wehage, Z.f.physikal.Chem.(B) 28,1 ff. (1935).
4) Ch.Hennings, Z.f.physikal.Chem.(B) 28,275 (1935).
5) E.Beckmann, Z.f.physikal.Chem.89,247 (1914).

Tab.10a:Alkohole in Benzol. ($y \cdot 10^3$: bei 20°: 1,30; bei 60°: 1,23)[1]

gelöste Substanz	n	η sp 1,4% 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$	2)
Laurinalkohol	13	0.0185 0.0170	0.0170	0.0160 0.0135	0.0160	0.86 0.80	B F
Farnesol	13	0.0175 0.0185	0.0170	0.0165 0.0152	0.0160	0.94 0.82	B F
Myristinalkohol	15	0.0205	0.0195	0.0195	0.0185	0.95	B
Cetylalkohol	17	0.0235 0.0235	0.0220	0.0210 0.0210	0.0210	0.89 0.89	B F
Phytol	17	0.0235	0.0220	0.0205	0.0210	0.87	B
Stearinalkohol	19	0.0268 0.0260	0.0250	0.0241 0.0230	0.0235	0.90 0.88	F F
Oleinalkohol	19	0.0268	0.0250	0.0230	0.0235	0.86	F
Tab.10b: Aether in Benzol.							
Methylcetylaether	18	0.0210 0.0218 0.0220	0.0235	0.0195 0.0205 0.0195	0.0225	0.93 0.94 0.87	B F F
Aethylcetylaether	19	0.0230	0.0245	0.0200	0.0235	0.87	B
Methyloctodecylaether	20	0.0240 0.0255	0.0260	0.0235 0.0231	0.0245	0.98 0.90	B F
Aethyloctodecylaether	21	0.0277 0.0250	0.0270	0.0246 0.0250	0.0.260	0.89 1.00	F. B

Ganz anders sind die Verhältnisse in Tetrachlorkohlenstofflösung. Hier liegen neben normalen Molekülen auch koordinative Moleküle vor. Die Viskosität ist in allen Fällen bei 20°C gefunden höher als berechnet. Bei höherer Temperatur sind diese koordinativen Moleküle unbeständig; bei 60°C ist die Zahl der koordinativen Moleküle viel geringer, deshalb stimmen die η sp/c - Werte bei 60°C gefunden und berechnet überein.

1) H.Staudinger. Z.f.El.Chemie 40, 7b, 436 (1934).
2) Messung ausgeführt von: B = R.C. Bauer +
F = H. Frey

Tab.11a: Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff. ($y \cdot 10^3$: 20° 1,50; 60° 1,32 [1])

gelöste Substanz	n	η sp 1,4% 20° gef.	η sp 1,4% 20° ber.	η sp 1,4% 60° gef.	η sp 1,4% 60° ber.	η sp 60° / η sp 20°	% dimer 20°	% dimer 60°	2)
Laurinalkohol	13	0.0240	0.0195	0.0140	0.0170	0.59	23.1	-	B
Farnesol[4]	13	0.0263	0.0195	0.0180	0.0170	0.68	34.9[3]	-	F
		0.0275		0.0185		0.67	41.5[3]	8,0	F
Myristinalkohol	15	0.0275	0.0225	0.0170	0.0180	0.62	22,2	-	B
Cetylalkohol	17	0.0315	0.0255	0.0205	0.0225	0.65	23.5	-	F
Phytol[5]	17	0.0315	0.0255	0.0230	0.0225	0.73	23.5	-	B
Stearinalkohol	19	0.0348	0.0285	0.0258	0.0250	0.74	22.2	-	F
		0.0360		0.0240		0.67	26.5	-	F
Oleinalkohol[6]	19	0.0360	0.0285	0.0240	0.0250	0.67	26.5	-	F
Tab.11b: Aether in Tetrachlorkohlenstoff.									
Methylcetylaether[7]	18	0.0240	0.0270	0.0190	0.0235	0.79	-	-	F
		0.0240		0.0200		0.83	-	-	F
		0.0235		0.0200		0.85	-	-	B
Aethylcetylaether	19	0.0270	0.0285	0.0235	0.0250	0.87	-	-	F
Methyloctodecylaether	20	0.0300	0.0300	0.0280	0.0265	0.93	-	-	F
		0.0310		0.0275		0.89	-	-	B
Aethyloctodecylaether	21	0.0330	0.0315	0.0295	0.0280	0.89	-	-	B

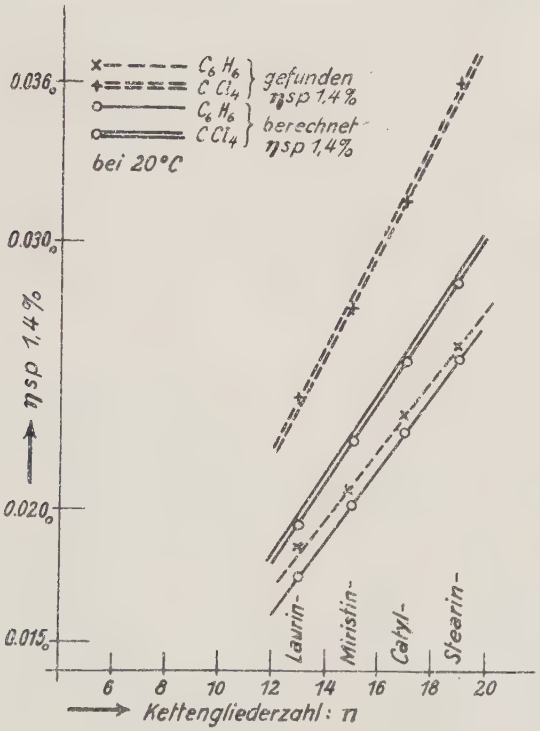
1) H.Staudinger u. F.Staiger, B.68,712/713 (1935).
2) Messung ausgeführt von: B = R.C.Bauer + ; F = H.Frey.
3) Eine Erklärung für das stark abweichende Verhalten von Farnesol mag in dessen Allyl-Gruppierung $-C=CH-CH_2-OH$ zu suchen sein. Die OH-Gruppe ist lockerer gebunden als bei den normalen Alkoholen; deshalb treten möglicherweise stärkere koordinative Bindungen auf.
4) Farnesol wurde uns von Fa. Haarmann u. Reimer, Holzminden,
5) Phytol von Prof.Dr. G.Fischer, Freiburg i/Br. zu den Messungen zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle nochmals bestens dafür zu danken.
6) Oleinalkohol: Kp 0,7 mm: 161-162°C; Smp: 14 - 16°C.
Die Angaben in der Literatur über den Smp. von Oleinalkohol schwanken sehr stark:
R.Willstätter u. E.W.Mayer, B.41,1478 (1908): Smp: 0,5-5°C.
M.Th.Francois, C.1929,II,2278: Smp: 29°C.
Olein- u. Elaidinalkohol sind nicht trennbar.
7) Die Aether wurden von R.C. Bauer + übernommen. Zur Kontrolle wurde Methylcetylaether von mir nochmals hergestellt.
Kp 0,4 mm: 178°C; Smp: 20,5 - 22°C.
Analyse: Gef.: C: 79,95 %; H: 14,07 %.
Ber.: C: 79,69 %; H: 14,06 %.

Das unterschiedliche Verhalten der Alkohole tritt durch einen Vergleich der η sp/c - Werte und der Temperaturabhängigkeit der Alkohollösungen mit denen der Aether klar zu tage.

Bei Aethern, also rein homöopolaren Körpern, stimmen die gefundenen mit den berechneten η sp/c - Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Aus der graphischen Darstellung ist das oben Gesagte noch besser zu erkennen.

Fig.2: Alkohole in Benzol- u.Tetrachlorkohlenstofflösung.



Dies Resultat, daß Tetrachlorkohlenstoff und auch Chloroform die Bildung von koordinativen Molekülen begünstigen, stimmt mit den Resultaten von B e c k m a n n[1] überein.

Wenn in einer Alkohollösung neben normalen Molekülen auch koordinative Moleküle vorliegen, so muß in höheren Konzentrationen das Gleichgewicht nach den koordinativen Molekülen verschoben werden, und es muß in solchen Lösungen die spezifische Viskosität

1) E.Beckmann, Z.f.physikal.Chem.89,247 (1914).

nicht proportional der Konzentration ansteigen, sondern stärker[1]. Es wurde deshalb Laurinalkohol und Oleinalkohol in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in mehreren Konzentrationen viskosimetrisch gemessen. Die in Tabelle 12 und 13 zusammengefaßten Meßergebnisse bestätigen die Richtigkeit dieser Folgerung. Die Resultate bei 60°C zeigen, daß bei höherer Temperatur selbst in höherer Konzentration die koordinativen Moleküle weitgehend zerfallen.

Tab.12: Konzentrationsreihe: Oleinalkohol in Benzol.

Konz. in %	η sp 1,4% gef. 20°	40°	60°	η sp 40° / η sp 20°	η sp 60° / η sp 20°	% dimer 20°	40°	60°
2,81	0.0268	0.0246	0.0230	0,92	0,86	7,2	2,5	-
3,55	0.0275	0.0247	0.0231	0,90	0,84	10,0	2,9	-
4,28	0.0279	0.0249	0.0231	0,89	0,83	11,6	3,7	-
4,89	0.0288	0.0254	0.0234	0,88	0,81	15,2	5,8	-
5,62	0.0299	0.0261	0.0237	0,87	0,77	19,6	8,8	-
η sp 1,4% ber.:	0.0250	0.0240	0.0230					

Tab.13: Konzentrationsreihe: Oleinalkohol in Tetrachlorkohlenstoff.

Konz. in %	η sp 1,4% gef. 20°	40°	60°	η sp 40° / η sp 20°	η sp 60° / η sp 20°	% dimer 20°	40°	60°
2,83	0.0361	0.0282	0.0237	0,78	0,66	26,6	3,7	-
3,56	0.0383	0.0293	0.0248	0,76	0,65	34,4	7,7	-
4,19	0.0388	0.0294	0.0248	0,76	0,64	36,2	8,1	-
4,89	0.0404	0.0307	0.0255	0,76	0,63	41,8	12,9	-
5,59	0.0429	0.0326	0.0266	0,76	0,62	50,6	19,8	6,4
η sp 1,4% ber.:	0.0285	0.0272	0.0250					

1) Dasselbe tritt auf bei der Bestimmung der Molekularpolarisation von Alkoholen:
K.L.Wolf u. W.Herold, Z.f.physikal.Chem.(B) 27,58 (1934).

Tab.14: Methyl-Octodezyl-aether in zwei verschiedenen Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff.

Konz. in %	η sp 1,4% 20° gef.	ber.	60° gef.	ber.	$\frac{\eta sp\ 60^\circ}{\eta sp\ 20^\circ}$
2,8	0.0310	0.0300	0.0275	0.0265	0,89
5,6	0.0301	0.0300	0.0280	0.0265	0,93

Tab.15: Konzentrationsreihe: 16-Aethylhentriakontan in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C. [1]

Konzentration in %	η sp 1,4 % (ber.:0.0462)
1,4	0.0464
2,1	0.0452
2,8	0.0465
4,2	0.0457
5,6	0.0474

Ein zusammenfassendes Bild der Tabellen 13, 14 und 15 gibt die graphische Darstellung der Konzentrationsreihen eines Paraffins, eines Aethers und eines langkettigen Alkohols. (s. S.26.)

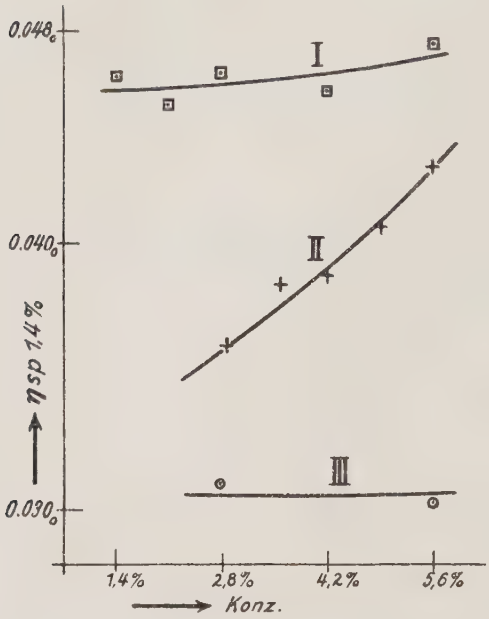
Daß die Bildungstendenz zu koordinativen Molekülen von kürzerkettigen Alkoholen größer ist als bei den langkettigen, wie es schon von A u w e r s [2], B i l t z [3] und W o l f [4] beschrieben worden ist, ist auch aus den Viskositätsmessungen von Laurinalkohol in Benzol deutlich zu erkennen (Tabelle 17). Um den Verhältnissen, die bei der Beckmann'schen kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungsmethode vorliegen, näherzukommen, wurde Laurinalkohol in Benzol auch bei +10°C viskosimetrisch gemessen.

Es zeigt sich, wie leicht zu verstehen ist, daß die Bildungstendenz zu koordinativen Molekülen umso größer ist, je tiefer die Temperatur ist. Leider waren Viskositätsmessungen bei +6°C infolge der geringen Löslichkeit der Substanzen nicht möglich.

---

1) Diese Tabelle ist der Arbeit: H.Staudinger u. F.Staiger B.68, 711 (1935) entnommen. Die gefundenen Werte hierbei sind die Mittelwerte aus je zwei Messungen.
2) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem.12,689 (1893).
3) W.Biltz, Z.f.physikal.Chem.29,249 (1899).
4) K.L.Wolf u. W.Herold, Z.f.physikal.Chem.(B) 27,66 ff. (1934). Ch.Hennings, Z.f.physikal.Chem.(B) 28,279 (1935).

Fig.3: Konzentrationsreihen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C.



I: 16-Aethylhentriakontan.
II: Oleinalkohol.
III: Methyloctodezylaether.

Zunächst mußte der y-Wert für eine $-CH_2$-Gruppe in Benzol bei +10°C an Hand von Dicetylaether bestimmt werden.

Tab.16: Bestimmung von y bei +10°C in Benzol.

(gelöste Substanz: Dicetylaether)

(n = 33)

Konz. in %	+10°C		+20°C		+60°C	
	η sp 1,4%	y = ηsp/n	η sp 1,4%	y	η sp 1,4%	y
1,4	0.0471	1,43	0.0433	1,31	0.0413	1,24

Tabelle 16 zeigt, daß der y-Wert für eine $-CH_2$-Gruppe bei +10°C in Benzol zu $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ bestimmt wurde. Zur Kontrolle wurden in Tabelle 16 auch die y-Werte für 20° und 60°C berechnet und die schon früher bestimmten festgestellt.

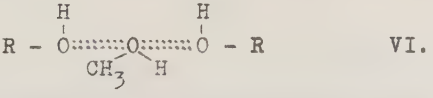
Tab.17: Konzentrationsreihe: Laurinalkohol in Benzol.

Konz. in %	η sp 1,4 % 10°	20°	60°	$\frac{\eta \text{ sp } 20^\circ}{\eta \text{ sp } 10^\circ}$	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$	% dimer 20°	40°	60°
2,8	0.0180	0.0170	0.0135	0,94	0,79	-	-	-
4,2	0.0203	0.0182	0.0149	0,90	0,82	10,3	7,0	-
5,6	0.0239	0.0214	0.0164	0,89	0,77	30,0	25,9	-
η sp 1,4% ber.:	0.0184	0.0170	0.0160					

b) Alkohole in Lösungsmitteln, die Nebenvalenzen in den Molekülen tragen.

Da die koordinativen Bindungen von höheren Alkoholen sehr schwach sind, sollte man erwarten, daß in alkoholischer Lösung die höheren Alkohole monomolekular gelöst sind[1], oder daß koordinative Moleküle vorliegen, die aus einem Lösungsmittelmolekül und einem Molekül des gelösten Alkohols gebildet sind.

Die Viskositäten sind jedoch viel höher als für die obige Annahme berechnet. Worauf diese hohe Viskosität beruht, läßt sich heute noch nicht entscheiden. Möglicherweise wird die OH-Gruppe durch den Alkohol als Lösungsmittel sehr viel stärker solvatisiert, denn es ist unwahrscheinlich, daß gerade hier dimere Moleküle auftreten. Der Anteil an Dimeren müßte hier sehr groß sein. Man könnte sich auch denken, daß koordinative Moleküle folgender Art entstehen:



VI.

Tab.18: Oleinalkohol in alkoholischer Lösung.

Lösungsmittel	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber. monomer	60° gef.	60° ber. monomer	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
CH_3OH	2,86	0.0389	0.0277	0.0336	0.0247	0,86
- - - -	- -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -
C_2H_5OH	2,81 4,24	0.0349 0.0360	0.0201	0.0306 0.0300	0.0190	0,87 0,85

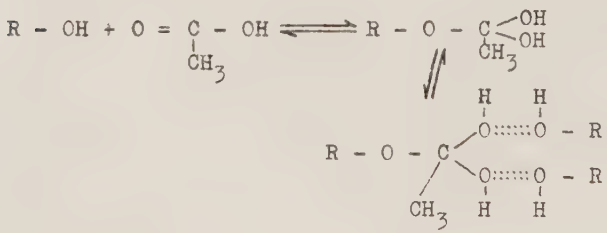
1) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem. 30,300 (1899).

Noch höher sind die Viskositäten von Lösungen höherer Alkohole in Eisessig.

Tab.19: Alkohole in Eisessig. $\left(y \cdot 10^3 = \frac{20^\circ}{0{,}75} ; \frac{60^\circ}{0{,}65}\right)$

Substanz	n monomer	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber. monomer	60° gef.	60° ber. monomer	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
Laurin-alkohol	13	2,06 3,46	0.0318 0.0302	0.0098	0.0214 0.0207	0.0085	0,67 0,69
Phytol	17	2,0 2,9	0.0338 0.0327	0.0128	0.0247 0.0235	0.0110	0,73 0,72
Cetyl-alkohol	17	1,4 2,0	0.0360 0.0375	0.0128	0.0264 0.0270	0.0110	0,73 0,72
Olein-alkohol	19	2,8 3,5	0.0334 0.0335	0.0142	0.0260 0.0264	0.0124	0,78 0,79
Stearin-alkohol	19	0,7	0.0370	0.0142	0.0262	0.0124	0,71

Diese gegenüber den berechneten, außerordentlich hohen gefundenen Viskositätswerte in Eisessig können auch auf eine starke Solvatation zurückgeführt werden. Möglicherweise lagert Eisessig mehrere Alkoholmoleküle an, und es bilden sich koordinative Moleküle folgender Art:



VII.

Für diese Formel berechnet, würde sich die Tabelle 19 folgendermaßen ändern:

Tab.19a: Alkohole in Eisessig.

(für koordinative Moleküle berechnet.)

Substanz	n koord.	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber. koord.	60° gef.	60° ber. koord.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
Laurinalkohol	13+13+2 =28	2,06 3,46	0.0318 0.0302	0.0210	0.0214 0.0207	0.0182	0,67 0,69
Phytol	17+17+2 =36	2,0 2,9	0.0338 0.0327	0.0270	0.0247 0.0235	0.0234	0,73 0,72
Cetyl-alkohol	36	1,4 2,0	0.0360 0.0375	0.0270	0.0264 0.0270	0.0234	0,73 0,72
Olein-alkohol	19+19+2 =40	2,8 3,5	0.0334 0.0335	0.0300	0.0260 0.0264	0.0270	0,78 0,79
Stearin-alkohol	40	0,7	0.0370	0.0300	0.0262	0.0270	0,71

Die Viskositäten stimmen für diese Formel annähernd überein, wenn man berücksichtigt, daß zwei aneinander gelagerte Ketten sowieso einen viskositätserhöhenden Einfluß ausüben[1].

Lägen jedoch die koordinativen Moleküle vor, die obigem Formelbild entsprechen, so müßte man eine große Temperaturabhängigkeit erwarten. Dies trifft jedoch nicht zu.

Es wurde weiter versucht, Körper obiger Formel in festem Zustand zu isolieren. Cetylalkohol wurde aus Eisessig umkristallisiert. Das Kristallisat zeigte jedoch nach 24-stündigem Stehen auf einer Tonplatte im nichtevakuierten Exsikkator einen Eisessig-Gehalt von nur 0,9 %, nach weiteren 48 Stunden einen solchen von 0,3 %. Wenn wirklich im, aus Eisessig umkristallisierten, Cetylalkohol Eisessig in obiger Form gebunden wäre, so müßten etwa 8 - 10 % Eisessig gefunden werden.

Merkwürdig ist, daß die spezifische Viskosität von Oleinalkohol in Eisessig in einem sehr großen Konzentrationsbereich konstant ist und auch die Temperaturabhängigkeit nicht annormal ist.

---

1) H.Staudinger u. H.Schwalenstöcker, B.68, 747 (1935). Dissertation K.Rössler, Freiburg i/Br. 1935.

Tab.20: Konzentrationsreihe: Oleinalkohol in Eisessig.

($y \cdot 10^3$: bei 20°C: 0,75 ; bei 60°C: 0,65)

Konzentration in %	η sp 1,4 % 20°	40°	60°	$\frac{\eta \text{ sp } 40^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
2,82	0.0334	0.0292	0.0260	0,88	0,78
3,49	0.0335	0.0296	0.0264	0,88	0,79
4,17	0.0333	0.0291	0.0260	0,87	0,78
4,88	0.0348	0.0306	0.0274	0,88	0,79
5,63	0.0352	0.0308	0.0275	0,88	0,78

K. A u w e r s [1] schloß aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, daß OH-haltige Substanzen in OH-haltigen Lösungsmitteln monomolekular gelöst seien. An Hand von Cetyl- und Oleinalkohol wurde dieses Resultat in Eisessig nachgeprüft:

Tab.21: Molekulargewichtsbestimmungen von Cetyl- und Oleinalkohol in Eisessig. (kryoskopisch nach Beckmann).

Substanz	gr Substanz (p)	gr Lösgsm. (g)	Konzent. in %	ΔT in °C	$M = \frac{p \cdot 100}{g \cdot \Delta T} \cdot K$ [2]
	0,0087	21,05	0,04	0,0110	147
	0,0303	21,05	0,14	0,0270	208
Cetylalkohol	0,0597	21,05	0,28	0,0480	230
M.G.ber: 242	0,1043	21,05	0,50	0,0800	242
	0,1920	21,05	0,91	0,1420	250,5
	0,4748	21,05	2,25	0,3240	271,5
	0,0284	21,05	$0,13_5$	0,0240	219
Oleinalkohol	0,0810	21,05	0,38	0,0605	248
M.G.ber: 268	0,1636	21,05	0,78	0,1150	264
	0,3580	21,05	1,70	0,2490	266
	0,7736	21,05	3,67	0,4930	291

Wir finden in niederen Konzentrationen zu niedere Molekulargewichte, sodaß man diese Bestimmungen zu der Gruppe der anormalen Molekulargewichtsbestimmungen rechnen kann[3]. Wenn die kryo-

1) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem.30,300 (1899).
2) $K_{\text{Eisessig}} = 39$; J.Houben, Meth.d.org.Chem. Bd.I,929.
3) H.Staudinger u. E.Dreher, Ann.517, 84 (1935).
K.Hess u. G.Schultze, Ann.455, 81 (1927).
K.Hess u. M.Ulmann, Ann.504, 81 (1933).
Auch K.H e s s beobachtet bei ähnlichen Messungen in Eisessig zu niedere Molekulargewichte.

skopisch bestimmten Molekulargewichte anormal sind, so können auch die spezifischen Viskositäten anormal sein; dies kann auf noch unbekannten Vorgängen in diesen Lösungen beruhen. Darum stellt die obige Formulierung (VII) nur einen möglichen Vorschlag dar.

Auf jeden Fall sieht man auch hier wieder, daß die einfachen Beziehungen der Viskositätsgesetze nur in homöopolaren Lösungsmitteln gelten.

E. Phenole.

Die organischen Säuren sind dimolekular gelöst, Alkohole sind in Benzol monomolekular gelöst. Man dachte nun, daß die Phenole eine Zwischenstellung einnehmen würden.

Allerdings zeigten schon die Molekulargewichtsbestimmungen von A u w e r s [1], daß in niederen Konzentrationen das nicht der Fall ist, sondern die Phenole monomolekular gelöst sind. Die Viskositätsmessungen haben ergeben, daß Körper, die die OH-Gruppe in Allylgruppierung tragen, stärker zur Bildung koordinativer Moleküle neigen [2]. Bei Phenolen sitzt die OH-Gruppe jedoch an einem C - Atom, das zugleich eine C=C - Doppelbindung trägt. Es scheint also, daß die Bildung koordinativer Moleküle bei Säuren nicht von der OH-Gruppe, sondern von der $-C\lessgtr^{O}_{OH}$ -Gruppe abhängt; denn Pikrinsäure ist vollkommen monomolekular gelöst [3].

Um Phenole mit höhermolekularen Seitenketten zu erhalten, wurde Anisol nach F r i e d e l - C r a f t s mit Säurechloriden in die entsprechenden Ketone übergeführt, diese nach C l e m e n s e n reduziert und so die Phenole hergestellt.

Die als Zwischenprodukte auftretenden Ketone wurden viskosimetrisch gemessen.

Zur Berechnung der $\eta sp/c$ - Werte in den Tabellen 22 und 23 ist folgendes zu berücksichtigen:

a) Der Phenylring wird als 4 Kettenglieder gezählt.
   Für den Phenylring ist ein Inkrement zu addieren:

---

1) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem. 18, 599 (1895).
2) Diese Arbeit, Seite 22, Anm.3.
3) K.Auwers, Z.f.physikal.Chem. 18, 604 (1895).

in C_6H_6 : bei 20°C: $4{,}0\cdot10^{-3}$ [1]; 60°C: $1{,}5\cdot10^{-3}$ [2];

in CCl_4 : bei 20°C: $4{,}0\cdot10^{-3}$ [1]; 60°C: $2{,}0\cdot10^{-3}$ [2].

b) Für die $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ Gruppe ist in Benzollösung bei aromatischen Körpern ein Inkrement zu addieren:
bei 20°C: $4{,}5\cdot10^{-3}$ [3]; bei 60°C: $2{,}0\cdot10^{-3}$ [2].
In Tetrachlorkohlenstofflösung tritt kein Inkrement für die $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ Gruppe hinzu[3]. Aliphatische Ketone und Ester bedürfen auch in Benzol keines Inkrements für die $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ Gruppe[4].

c) $-CH_2-$ und $-O-$ in der Kette geben denselben Viskositätsbetrag[5].

Tab.22: p-Anisyl-Ketone in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

gelöste Substanz	n	Lgsm.	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
p-Anisyl-propylketon	10	C_6H_6	0.0203	0.0215	0.0167	0.0158	0,86
		CCl_4	0.0180	0.0190	0.0143	0.0152	0,79
p-Anisyl-hexylketon	13	C_6H_6	0.0250	0.0254	0.0220	0.0195	0,87
		CCl_4	0.0230	0.0235	0.0180	0.0189	0,78
p-Anisyl-pentadezylketon	22	C_6H_6	0.0338	0.0370	0.0285	0.0305	0,85
		CCl_4	0.0395	0.0370	0.0318	0.0306	0,82

Berechnete und gefundene η sp/c - Werte stimmen gut überein.

Wie Tabelle 23 zeigt, sind die Phenole seltsamerweise nicht dimer. Dasselbe zeigte, wie ja schon oben erwähnt, schon A u w e r s an sehr verdünnten Lösungen von Phenolen in Benzol. Die hier gemessenen Lösungen waren sämtliche 2,8 %ig. Gefundene und berechnete η sp/c - Werte stimmen für die monomere Form gut überein. Bei Kresol ist die gefundene Viskosität wesentlich höher als die berechnete. Das rührt wohl daher, daß Kresol eben kein Fadenmolekül mehr ist.

---

1) H.Staudinger u. A.Steinhofer, Ann.517, 57 (1935).
2) Die Inkremente bei 60°C lassen sich einfach aus den Messungen von A.Steinhofer ermitteln:
H.Staudinger u. A.Steinhofer, Ann.517, 64 (1935).
3) H.Staudinger u. A.Steinhofer, Ann.517, 61 (1935).
4) H.Staudinger u. F.Staiger, B.68, 717 (1935).
5) H.Staudinger u. W.Kern, B.66, 373, Anm.3 (1932).

Tab.23: Phenole in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Substanz	n	Lgsm.	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
p-Kresol	6	C_6H_6	0.0193	0.0113	0.0149	0.0089	0,77
		CCl_4	0.0163	0.0130	0.0080	0.0099	0,47
p-Butylphenol	9	C_6H_6	0.0137	0.0152	0.0121	0.0126	0,88
		CCl_4	0.0160	0.0175	0.0131	0.0139	0,82
p-Heptylphenol	12	C_6H_6	0.0195	0.0191	0.0170	0.0163	0,88
		CCl_4	0.0210	0.0220	0.0165	0.0178	0,78
p-Cetylphenol	21	C_6H_6	0.0317	0.0308	0.0290	0.0273	0,91
		CCl_4	0.0370	0.0355	0.0310	0.0298	0,83

Darstellung der Phenole.

Wie oben schon erwähnt, wurden die Phenole folgendermaßen hergestellt:

Säurechlorid und Anisol werden entsprechend einer analogen Vorschrift[1] in Schwefelkohlenstofflösung nach F r i e d e l - C r a f t s mit Aluminiumchlorid in das entsprechende Keton übergeführt. Dieses Keton wird nach C l e m e n s e n[2] hydriert. Bei dieser Hydrierung wird zugleich die paraständige Methoxyl-Gruppe in die OH-Gruppe übergeführt[3], und es entsteht das gewünschte Phenol.

Physikalische Daten:	Kp:	Smp:	Kristalle:
p-Anisyl-propylketon	15 mm: 158°C	25°C	farblos, Blättchen
p-Anisyl-hexylketon	0,24mm: 157-161°C	40°C	weiße Blättchen
p-A.-pentadezylketon	-----	71,5°C (umkr. aus Aceton)	seidenglänzend, weiße Blättchen
p-Butyl-Phenol	12 mm: 110°C	flüssig	farblos
p-Heptyl-Phenol	12 mm: 157-159°C	flüssig	farblos
p-Cetyl-Phenol	-----	43,5°C	weiße Blättchen

1) p-Methoxy-acetophenon: Gattermann, B.23,1201 (1890).
2) E.Clemensen, B.46, 1838 (1913).
3) Eine Mikro-Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel von dem so hergestellten Cetylphenol ergab: 0,47 % -O-CH_3. Das sind zu vernachlässigende Spuren.

Analysen:[1]	Sm-Formel	Ber.: C: %	Ber.: H: %	Gef.: C: %	Gef.: H: %
p-Anisyl-propylketon	$C_{11}H_{14}O_2$	74,16	7,86	74,27	8,00
p-Anisyl-hexylketon	$C_{14}H_{20}O_2$	76,36	9,09	76,63	9,06
p-A.-pentadezylketon	$C_{23}H_{38}O_2$	79,77	10,98	79,71	10,96
p-Butyl-Phenol	$C_{10}H_{14}O$	80,00	9,33	80,12	9,40
p-Heptyl-Phenol	$C_{13}H_{20}O$	81,25	10,42	81,51	10,74
p-Cetyl-Phenol	$C_{22}H_{38}O$	83,02	11,95	82,91	11,87

II. Teil:

Nachweis der Gültigkeit des Viskositätsgesetzes an Säuren und Säureestern.

Schon früher[2] ist nachgewiesen worden, daß die spezifische Viskosität eines gelösten Körpers nur von seiner Kettenlänge abhängt, unabhängig von der chemischen Konstitution oder irgendwelchen Seitengruppen.

Wenn man ein Molekül durch Seitenketten verdickt, wird die spezifische Viskosität nicht verändert. Was den Umfang der Moleküle betrifft, gilt das Einstein'sche Gesetz[3], d.h. es ist gleichgültig, ob man in gleichkonzentrierten Lösungen wenig dicke oder umsomehr dünne Moleküle hat. Für die Länge der Moleküle gilt nur das Viskositätsgesetz

$$\eta \text{ sp } 1{,}4\ \% = n \cdot y \quad [4]$$

1) Die Analysen wurden alle als Mikroanalysen im Chem.Univ.- Labor. Freiburg i/Br. von Dr. S.Kautz ausgeführt.
2) H.Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Verlag Springer, Berlin 1932) S.68 ff.
H.Staudinger, Z.f.El.Chem. 40, 437 (1934).
H.Staudinger u. E.O.Leupold, B.67, 304 (1934).
3) H.Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Verlag Springer, Berlin 1932) S.57.
Ann.d.Physik (A) 19, 301 (1906).
4) H.Staudinger u. R.Nodzu, B.63, 721 (1930).
H.Staudinger u. W.Kern, B.66, 373 (1931).
H.Staudinger u. E.Ochiai, Z.f.physikal.Chem.(A) 158,35 (1931).
H.Staudinger u. F.Staiger, B.68, 707 (1935).

Es wurde nun eine große Reihe von gesättigten, ungesättigten und bromierten Säuren untersucht, die alle 18 C-Atome in der Kette haben.

Tab.24: Gesättigte und ungesättigte Säuren in Benzol.

($y.10^3$: bei 20°C: 1,30; bei 60°C: 1,23)

Substanz	n dimer[1]	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
Stearinsäure	2.19 = 38	0,48	0.0474	0.0495	0.0412	0.0465	0,87
Ölsäure	38	2,8	0.0470	"	0.0395	"	0,84
		4,2	0.0470	"	0.0398	"	0,85
Elaidinsäure	38	2,8	0.0490	"	0.0400	"	0,82
		4,2	0.0503	""	0.0430	"	0,86
Linolsäure[2]	38	2,8	0.0463	"	0.0398	"	0,86
Linolensäure[2]	38	2,67	0.0435	"	0.0383	"	0,88
		2,8	0.0397	"	0.0335	"	0,84
		2,96	0.0429	"	0.0381	"	0,89
		2,98	0.0419	"	0.0320	"	0,77
		3,01	0.0433	"	0.0384	"	0,89
Stearolsäure	38	2,1	0.0445	"	0.0363	"	0,82
Ricinolsäure	38	2,8	0.0575	"	0.0443	"	0,77
Behensäure	2.23 = 46	2,8	0.0573	0.0598	0.0472	0.0566	0,82
Erucasäure	46	2,8	0.0573	"	0.0483	"	0,84
Brassidinsäure	46	2,8	0.0593	"	0.0493	"	0,83

1) Daß Säuren immer als Doppelmoleküle vorliegen, wurde auch gezeigt von:
K.Auwers, Z.f.physikal.Chem. 12, 689 (1893).
A.Müller u. G.Shearer, Journ.chem.Soc.London 123,3156 (1926).
M.Trautz u. W.Moschel, Z.f.anorg.Chem.155, 13 (1926).
G.Briegleb, Z.f.physikal.Chem.(B) 10,205 (1930).
H.Staudinger u. E.Ochiai, Z.f.physikal.Chem.(A) 158,35 (1931).

2) Dargestellt aus den entsprechenden Bromstearinsäuren.
Linolsäure: Kp 0,2 mm: 170°C; Lit: Kp 14 mm: 228°C.
Rollett, Z.f.physiol.Chem.62,411 (1909).
Linolensäure: Kp 2,5 mm: 199°C; Lit: Kp 0,0015 mm: 157-158°C.
E.Erdmann u. F.Bedford, B.42, 1330 (1909).

Tab.25: Gesättigte und ungesättigte Säuren in Tetrachlorkohlenstoff.

($y \cdot 10^3$: bei 20°C: 1,50; bei 60°C: 1,32).

Substanz	n dimer	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
Stearinsäure	2.19 = 38	0,7	0.0556	0.0570	0.0450	0.0500	0,81
Ölsäure	38	2,8	0.0521	"	0.0430	"	0,83
		4,2	0.0532	"	0.0445	"	0,84
Elaidinsäure	38	2,8	0.0557	"	0.0458	"	0,82
		4,2	0.0587	"	0.0502	"	0.85
Linolsäure	38	2,8	0.0485	"	0.0408	"	0,84
Linolensäure	38	2,6	0.0471	"	0.0398	"	0,84
		2,8	0.0475	"	0.0391	"	0,82
		2,82	0.0475	"	0.0395	"	0,83
		3,0	0.0470	"	0.0384	"	0,82
Stearolsäure	38	1,8	0.0460	"	0.0368	"	0,80
Ricinolsäure	38	2,8	0.0675	"	0.0492	"	0,73
Behensäure	2.23 = 46	1,4	0.0667	0.0690	0.0548	0.0607	0,82
Erucasäure	46	2,8	0.0677	"	0.0560	"	0,83
Brassidinsäure	46	2,8	0.0675	"	0.0557	"	0,83

Aus den Tabellen ist zu erkennen, daß irgendwelche Änderungen im physikalischen oder chemischen Charakter der Moleküle des gelösten Stoffs, die spezifische Viskosität fast nicht oder nur wenig beeinflussen. Bei Ricinolsäure müssen infolge der OH-Gruppe noch kompliziertere koordinative Moleküle vorliegen, worauf schon die größere Temperaturabhängigkeit schließen läßt.

Gesättigte und ungesättigte gleichlange Säuren haben gleiche spezifische Viskosität. O c h i a i [1] kam schon früher zu dem selben Resultat. An dieser größeren Reihe von Säuren wurde das Ergebnis nochmal bestätigt.

Linol-, Linolen- und Stearolsäure sind etwas weniger viskos als erwartet. Das kann nicht an den Doppelbindungen liegen, denn an Squalen und Hydrosqualen ist nachgewiesen worden[2], daß die isolierten Doppelbindungen nichts ausmachen. Vielmehr sind die Doppelmoleküle der Säuren je nach deren Konstitution in Einzelmoleküle zerfallen.

---

1) H.Staudinger u. E.Ochiai, Z.f.physikal.Chem.(A) 158,35 (1931).
2) H.Staudinger u. E.O.Leupold, B.67, 304 (1934).

Tab.26: Bromstearinsäuren in Benzol ($y \cdot 10^3$: 20°: 1,30; 60°: 1,23).

Substanz	n dimer	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta sp\ 60^\circ}{\eta sp\ 20^\circ}$
Stearinsäure	38	0,48	0.0474	0.0495	0.0412	0.0465	0,87
Dibrom-stearinsäure[1]	38	2,8	0.0462	"	0.0393	"	0,85
		2,8	0.0444	"	0.0362	"	0,82
Tetrabrom-stearinsäure[2]	38	2,8	0.0446	"	0.0360	"	0,81
		2,9	0.0410	"	0.0335	"	0,82
		2,8	0.0400	"	0.0315	"	0,79

Tab.27: Bromstearinsäuren in Tetrachlorkohlenstoff.

($y \cdot 10^3$: bei 20°C: 1,50 ; bei 60°C: 1,32).

Substanz	n dimer	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta sp\ 60^\circ}{\eta sp\ 20^\circ}$
Stearinsäure	38	0,7	0.0556	0.0570	0.0450	0.0500	0,81
Dibrom-stearinsäure	38	2,6	0.0490	"	0.0380	"	0,78
		2,8	0.0515	"	0.0436	"	0,84
Tetrabrom-stearinsäure	38	2,8	0.0505	"	0.0378	"	0,75
		2,8	0.0495	"	0.0397	"	0,80
		2,9	0.0486	"	0.0378	"	0,78

Dibrom- und Tetrabromstearinsäure geben gegenüber der gleichlangen Stearinsäure einen etwas zu kleinen η sp/c - Wert. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß diese beiden Säuren wahrscheinlich nicht vollkommen dimolekular vorliegen. Die ausgeführten kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen dasselbe Resultat.

---

1) Dibromstearinsäure, dargestellt durch bromieren von Elaidinsäure nach:
Hazura, Monatsber.d.Chem.8, 268 (1887).

2) Tetrabromstearinsäure, dargestellt durch Bromieren des Verseifungsproduktes von Mohnöl:
Rollett, Z.f.physiolog.Chem. 62,411 (1909).
Hexabromstearinsäure, dargestellt aus Leinölsäure:
E.Erdmann u. F.Bedford, B.42, 1329 (1909).
Hexabromstearinsäure konnte wegen ihrer zu geringen Löslichkeit nicht gemessen werden.

Tab.28: Kryoskopische M.G.-Bestimmungen von Säuren in Benzol.

(K = 50).

Substanz	gr Sust. (p)	gr Benzol (g)	Konz. in %	Δt in °C	gef. Molgew. $M = \frac{100 \cdot p}{\Delta t \cdot g} \cdot K$	ber. dimer
Palmitinsäure	0.1262	21.97	0,57	0.0570	504	512
	0.2009	17.57	1,14	0.1100	519	
	0.2529	21.97	1,15	0.1100	523	
Linolensäure	0.1143	21.97	0,52	0.0564	461	556
	0.1980	21.97	0,90	0.0925	487	
	0.2156	21.97	0,98	0.1006	488	
	0.3181	21.97	1,45	0.1502	482	
Stearolsäure	0.0938	21.97	0,42	0.0390	547	560
	0.1255	21.97	0,57	0.0520	549	
Elaidinsäure	0.1814	21.97	0,82	0.0805	513.5	564
	0.3405	21.97	1,55	0.1515	512.5	
	0.5612	17.57	3,19	0.3135	509	
Ölsäure	0.2076	21.97	0,94	0.0920	513.5	564
	0.3249	21.97	1,50	0.1440	513.5	
Stearinsäure	0.0584	17.57	0,33	0.0280	593	568
Dibrom-Stearinsäure	0.1228	17.57	0,70	0.0480	728	884
	0.3465	17.57	1,97	0.1360	725	
Tetrabrom-Stearinsäure	0.1956	17.57	1,11	0.0585	951.5	1200
	0.4130	17.57	2,35	0.1130	1040	
	0.7234	17.57	4,12	0.1910	1078	

Um nun vollkommen homöopolare Körper vor uns zu haben, wurden die Ester der Bromstearinsäuren gemacht und in ca. 2,8 %iger Lösung gemessen, wenn die Löslichkeit der Substanz diese Konzentration erlaubte. Um gutkristallisierende und gutlösliche Substanzen zu haben, konnten von den Säuren nicht jeweils der gleiche Ester gemacht werden. Von hochschmelzenden, schwerlöslichen Säuren wurden kurzkettige Ester, von tiefschmelzenden Säuren langkettige Ester hergestellt.

Tab.29: Bromstearinsäureester in Benzol.

($\gamma \cdot 10^3$: 20°: 1,30; 60°: 1,23).

gelöste Substanz	n	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	$\frac{\eta \text{ sp } 60^\circ}{\eta \text{ sp } 20^\circ}$
Stearinsäure-oktylester	27	2.8	0.0343	0.0351	0.0311	0.0332	0.90
Dibrom-cetylester	35	2.3	0.0425	0.0455	0.0376	0.0430	0.88
		2.65	0.0408		0.0365		0.89
Tetrabrom-oktylester	27	2.5	0.0327	0.0351	0.0278	0.0332	0.85
		2.8	0.0310		0.0267		0.86
Hexabrom-aethylester	21	1.4	0.0273	0.0273	0.0226	0.0258	0.83
		1.4	0.0268		0.0224		0.84

Tab.30: Bromstearinsäureester in Tetrachlorkohlenstoff.

($y.10^3$: bei 20°C: 1,50 ; bei 60°C: 1,32).

gelöste Substanz	n	Konz. in %	η sp 1,4 % 20° gef.	20° ber.	60° gef.	60° ber.	η sp 60° / η sp 20°
Stearinsäure-oktylester	27	2,9	0.0390	0.0405	0.0326	0.0356	0.84
Dibrom-cetylester	35	2,5	0.0460		0.0396		0.85
		2,7	0.0489	0.0525	0.0420	0.0460	0.86
		2,75	0.0483		0.0415		0.86
Tetrabrom-oktylester	27	2,7	0.0353	0.0405	0.0280	0.0356	0.79
		2,8	0.0371		0.0314		0.85
Hexabrom-aethylester	21	0,76	0.0304		0.0246		0.81
		0,78	0.0319	0.0315	0.0270	0.0277	0.85
		1,4	0.0281		0.0225		0.80

Die Tabellen 29 und 30 zeigen deutlich, daß die gefundenen spezifischen Viskositäten der bromierten Ester mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Die spezifische Viskosität der Lösung eines organischen Körpers hängt also nur ab von der Kettenlänge des Moleküls; sie ist unabhängig von irgendwelchen chemischen Veränderungen, von der Masse des Moleküls und von der Zahl der in der Volumeneinheit gleichkonzentrierter Lösungen vorhandenen Moleküle.

Tab.31: Molekulargewichte.

Stearinsäure	284
Dibromstearinsäure	442
Tetrabromstearinsäure	600
Stearinsäure - Oktylester	396
Tetrabromstearinsäure-Oktylester	712
Stearinsäure - Aethylester	312
Hexabromstearinsäure-Aethylester	786

Angenommen, wir haben gleiche Volumina gleichkonzentrierter Lösungen. Es seien in der Lösung von

Stearinsäure 100 Moleküle ,

so sind in der Lösung von

Dibromstearinsäure nur 64 Moleküle und in der von

Tetrabromstearinsäure nur 47 Moleküle.

Analog sei angenommen in einem bestimmten Volumen einer be-

stimmt konzentrierten Lösung

von Stearinsäure-Oktylester seien 100 Moleküle,

dann sind im gleichen Volumen gleichkonzentrierter Lösung

von Tetrabromstearinsäure-Oktylester nur 57 Moleküle.

Es ist also so, daß zwei dünne Fadenmoleküle dieselbe Viskosität hervorrufen, wie ein gleichlanges an Masse doppelt so großes, d.h. doppelt so dickes, wenn sich die Verdickung gleichmäßig auf die ganze Länge verteilt.

Physikalische Daten und Analysen der Bromstearinsäuren.

	Smp.	umkr.aus	Smp.: Lit:
Hexabrom-stearinsäure	179°C	Petrolaether	177° [1], 179° [2].
Tetrabrom-stearinsäure	113,5°C	1) Eisessig 2) Petrolaether	114-115° [3], 113,4° [4]
Dibrom-stearinsäure	28-28,5°C	Aether	27°C [5].

Analysen:[6]

	Sm.-Formel	% Br gef.:	% Br ber.:
Dibromstearinsäure	$C_{18}H_{34}Br_2O_2$	36,20	36,16
Tetrabromstearinsäure	$C_{18}H_{32}Br_4O_2$	53,08	53,28

Darstellung der Bromstearinsäureester.[7]

Die Säuren wurden in die Säurechloride übergeführt, durch Kochen mit Thionylchlorid unter Rückflußkühlung im Ölbad bei etwa 120 - 150°C. Nach fünf Minuten wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und anschließend der entsprechende Alkohol zum Säurechlorid gegeben. Nun wurde nochmals acht Stunden auf 130 - 150°C erwärmt, im Hochvakuum der überschüssige

1) Hazura, Monatsber.d.Chem. 8, 268 (1887).
2) E.Erdmann u. F.Bedford, B.42,1329 (1909).
3) Hazura, Monatsber.d.Chem. 8, 149 (1887).
4) O.Hehner u. C.A.Mitchell, C.1899, I, 382.
5) Albitzky, Journ.f.prakt.Chem. 67, 306 (1902).
6) Die Analysen wurden alle als Mikroanalysen im Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i/Br.von Dr.S.Kautz ausgeführt.
7) E.Erdmann u. F.Bedford, B.42, 1330 (1909).

Alkohol abdestilliert, der Rückstand auskristallisieren lassen und durch Umkristallisieren gereinigt.

Physikalische Daten:

	Smp.	umkr. aus	Farbe	Lit:
Stearinsäure-oktylester	32,5°C	Petrolaether	weiß	
Dibrom - - - cetylester	49-49,5°C	Aceton	weiß	
Tetrabrom - -oktylester	51°C	Petrolaether	weiß	
Hexabrom - -äthylester	151°C	Essigester	weiß	151,5 - 152,5°C[1]
Hexabrom - -oktylester	131°C	Benzol	gelblich	

sehr schwerlöslich in allen Lösungsmitteln.

Analysen:

	Sm.-Formel	gefunden % Br	gefunden % C	gefunden % H	berechnet % Br	berechnet % C	berechnet % H
Stearinsäure-oktylester	$C_{26}H_{52}O_2$	---	78,88	13,27	---	78,79	13,13
Dibrom - - - cetylester	$C_{34}H_{66}Br_2O_2$	24,05	61,50	10,08	23,98	61,24	9,98
Tetrabrom - -oktylester	$C_{26}H_{48}Br_4O_2$	44,69	44,04	6,70	44,89	43,82	6,80
Hexabrom - -äthylester	$C_{20}H_{34}Br_6O_2$	60,60	30,99	4,45	61,02	30,55	4,36

1) E.Erdmann u. F.Bedford, B. 42, 1330 (1909).

Lebenslauf.

Ich, Hubert F r e y , wurde am 9. September 1909 als Sohn des Bauinspektors Karl Hubert F r e y und seiner Ehefrau Frieda, geb. Böhler in Freiburg i/Br. geboren. Von Ostern 1916 an besuchte ich zunächst die Knabenbürgerschule in Freiburg i/Br., 1917 die Schule in St. Blasien und 1918 - 1919 die Lessingschule in Freiburg i/Br. Im Herbst 1919 trat ich über in die Rotteck-Oberrealschule zu Freiburg i/Br., wo ich Ostern 1928 mit dem Zeugnis der Reife entlassen wurde. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an der Universität Freiburg i/Br. vom SS. 1928 bis SS. 1935.

Das I. Verbandsexamen bestand ich im WS. 1930/31 bei Herrn Direktor Prof. Dr. H. Staudinger in Freiburg i/Br., das II. Verbandsexamen im WS. 1932/33 ebenfalls in Freiburg i/Br. bei Herrn Direktor Prof. Dr. H. Staudinger.

Seit SS. 1933 war ich mit der experimentellen Bearbeitung meiner Dissertation am Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i/Br. unter Leitung von Herrn Direktor Prof. Dr. H. Staudinger beschäftigt, die ich im Juli 1935 abschloß.